

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Application]

This invention relates to the United States patent application No. 616,518 of a name called "the thermal stability polymer image and its manufacturing method" ("Thermally Stable Polymer Images and Processes") under connection by this invention person submitted to the United States patent agency on June 1, 1984. Furthermore, this invention relates to the patent application by this invention person of a name called "the micro plastics structure and its manufacturing method" ("Microplastic Structures and their method of Manufacture") of presentation on the same day.

In this invention, the specific well-known halogenation organic compound which has the photosensitivity which was excellent to the short wave activation radiation specific type like far ultraviolet rays or an X-ray, for example discovers that it can use for manufacturing the negative image which can carry out aquosity development on a front face. In more detail, these photograph acid generators can be developed by aquosity, it is thermal stability, and since they build the negative image of a high resolution, they can be used in combination with the photosensitive coating solution containing an acid hardenability resin system and such a resin system.

[Description of the Prior Art] [the trouble which invention tends to solve]

Cyclized rubber is used as the base, and a liquefied type photoresist constituent is common knowledge in the negative-operation containing a die azide sensitizer, and it is used for the lithography application for usually manufacturing a printing print image. however -- if the image of micro size is formed, for example on a silicone wafer -- when -- ** -- when it is going to use these with the commercial base in a micro electronic application [like], there are some technical issues and the use is restricted. Needing an organic solvent for developing negatives in that obtaining the image by which it is needed in that it is difficult on a base front face to obtain a paint film without the pin pole of the homogeneous and adhesive outstanding high quality and various micro electronic applications runs short of thermal stability and resolution, without passing through surface treatment or other down stream processing especially as a trouble in that case, division, and a negative image etc. is mentioned.

For example, the negative operation photoresist of common use needs to use polyisoprene and a rubber-like thermoplasticity polymer like cyclized rubber, and needs to use an organic solvent for development in this case. When such NEGAREJISUTO is developed, the exposed thermoplastics will swell in an organic solvent developer. therefore, the resolution of an image -- falling -- a case -- be alike -- intermediary ***** for which an image can be distorted for him and cannot use an intermediary. An organic solvent developer is not still more desirable in respect of being harmful and further inflammability on an environment and health.

"DCOPA" is a copolymer containing glycidyl methacrylate and 2, and 3-dichloro propyl methacrylate. this matter -- 57-58 pages of the 537th volume of SPIE (1985 issue) -- *****

B.Fay and L. -- the paper "Recent Printing and Registration Results with X-Ray Lithography" (it is reported into the latest printing by X ray lithography, and a **** doubling technique" that it is the X-ray photosensitivity photoresist matter.) by Tai and D, and Alexander The endurance of DCOPA under the plasma-etching conditions which soften at temperature with low 100-degree-C or less extent in the flexible rubber-like matter, and are adopted as the latest wafer manufacture is not

enough. In an aliphatic series polymer ingredient, the point of the endurance in the case of plasma etching has been made into a peculiar problem.

A novolak content photoresist ingredient consists of aromatic series matter substantially, and although it has the outstanding plasma-etching-proof nature, thermal stability is inferior and inferior to susceptibility to an X-ray or other shortwave radiation lines.

Therefore, in the micro lithography technical field, there is susceptibility to a short wavelength activity radiation, and development of the outstanding resolving power and thermal stability, and the amelioration photoresist which was further excellent in plasma-etching-proof nature has been tried. this invention person contains the useful photograph acid generator within an acid hardening resin system and a near ultraviolet ray spectrum, in order to form the image which was excellent in the thermal stability which can carry out aquosity development during the U.S. application No. 616,518 under connection. It is two ways, namely, the positive or the negative photosensitivity constituent was described. If the photosensitive constituent of these two ways is used, the image which was further excellent in thermal stability substantially will be obtained rather than the image formed using the conventional photoresist constituent which was manufactured from novolak resin.

Especially the photograph acid generator used for the photosensitivity constituent in two ways of invention of the above-mentioned point by this invention person was restricted to that in which wavelength has 300-500nm of susceptibility to the near ultraviolet ray (** NV) which is 365nm. for example, diazo naphthoquinones -- when -- ** -- the time of that photosensitive constituent being put to a near ultraviolet ray, as for this kind of near ultraviolet ray photograph acid generator [like] -- an indene carboxylic acid -- when -- ** -- a weak carboxylic acid is produced. Such a photograph acid generator usually exists by 10 - 30% of the weight of concentration by the total-solids criteria of a photosensitive constituent in a photosensitive constituent. however, the carboxylic-acid photograph acid generator used in combination with the acid hardenability resin system of invention of the point by this invention person -- 210-300nm far ultraviolet rays (** NV) -- especially -- 254nm -- when -- ***** -- receiving -- photosensitivity -- **** in ****.

the time of exposing by the near ultraviolet ray as indicated by U.S. Pat. No. 3,692,560, 3,697,274, 3,890,152, and 4,404,272 -- a hydrochloric acid -- when -- ** -- in order that the compound which generates a strong inorganic acid [like] may carry out aquosity development of the thermal stability image of both a positive and a negative, it is known that it is not suitable to use it together with acid hardenability resin.

[Means for Solving the Problem]

One purpose of this invention is to offer a photosensitive constituent so that clearly from the above, and it is related with the photograph acid generator which shows photosensitivity to a shortwave radiation line like far ultraviolet rays or an X-ray which was excellent in the thermal stability which was suitable for using it for a micro electronic application in more detail, and in which aquosity development is possible, and which can be used in combination with the acid hardenability resin system for negative image manufacture of a high resolution.

this invention person discovered that the halogenation organic compound with which specification was chosen showed the susceptibility which was excellent to far ultraviolet rays and other short wavelength chemical rays.

In order to form in a front face the negative image which has a high resolution and has thermal stability and in which aquosity development is possible, these photograph acids have acid hardening resin and a miscibility, and need to promote bridge formation by low concentration so that the combination can use it for a photosensitive constituent.

The useful photograph acid generator was substantially chosen from the wide range halogenation organic compound as combining with an acid hardenability resin system, in order to form in a front face the negative image with thermal stability and a high resolution in which aquosity development is possible.

In this invention, a useful photograph acid generator must agree in some performance criterias. That is, in sufficient concentration to promote bridge formation of an acid hardenability resin system at the time of exposure or heating, you have to dissolve into the photosensitive coating solution containing the acid hardenability resin system made into the purpose, or (1) photograph acid generator must form this solution and a uniform solution.

- (2) In case a photograph acid generator applies this resist to a wafer front face, don't carry out phase separation of it from an acid hardenability resin system.
- (3) A photograph acid generator must be a thing removable using a suitable basic water-solution developer, when activated by chemical rays.
- (4) When a photograph acid generator is not put to a selection exposure radiation, you have to react with acid hardenability resin and the base front face itself must not react further.
- (5) A photograph acid generator must not have a bad influence in the adhesive property of the photosensitive paint film containing the acid hardenability resin applied on the base front face, homogeneity, and quality.
- (6) the time of a photograph acid generator being exposed by far ultraviolet rays or other shortwave radiation lines -- and -- or when heated to high temperature, bridge formation of acid hardenability resin cannot be promoted in a photosensitive paint film, on the other hand, don't promote ***** and crosslinking reaction early with ambient temperature, and ***** does not become.
- (7) A photograph acid generator must be what can promote hardening of acid hardenability resin to extent which can maintain thermal stability also at the temperature to which the formed negative image exceeds 200 degrees C.
- (8) A photograph acid generator must have susceptibility to radiations other than an exposure radiation so that a photosensitive constituent may be a thing with storage stability.
- (9) A photograph acid generator does not evaporate substantially from the resist between software baking, and ***** does not become.
- (10) A photograph acid generator must have the thermal stability of extent which does not generate an acid between "software baking."

If halogen acid can be generated when it exposes to chemical rays, it is known that all the organic compounds with a halogenation radical are the potential candidates who can use as a photograph acid generator. In order to determine whether a certain halogenated compound is potentially useful as an far-ultraviolet-rays photograph acid generator, the absorption spectrum was investigated about some of halogenation organic compounds marketed. 1 generally known as DDT, and 1-screw [p-chlorophenyl]- since 2, 2, and 2-trichloroethane and its isomer, the analog, the homolog, and the residual compound are used from before as an insecticide, many reference about this exists. For example, it is good to refer to "J. Org.Chem." 38-volume 340 pages (1973) by 21 pages [123-125] (1982 issue) of "Ind.Eng.Chem.Press Res.Dev", L.L.Miller, etc. by H.C.A.Van Beck etc. this invention person discovered that DDT had the maximum absorption near 250nm. This wavelength is very close to the far ultraviolet rays therefore generated in the mercury lamp currently used with micro electronic image formation equipment. Therefore, this invention person is ***** which attaches the solution which melted the acid hardenability resin system which consists of active hydrogen content cresol-formaldehyde novolak resin of 2% of the weight of DDT, 20% of the weight of Cymel303 amino plast, and 80% of the weight of marketing in the Shipley Microposit Thinner solvent. DDT is ***** which attaches this acid hardenability resin constituent and a uniform solution. next, ***** which this solution is therefore applied to spin coating on a silicon wafer, this paint film is heated for 30 minutes at 90 degrees C (namely, software baking -- carrying out), and a solvent is volatilized, and attaches the paint film of with a thickness [1-1.5micro] high quality. It is ***** about exposure so that it may become a 10mm J [/square centimeter] (mJ/cm²) exposure from the source of far ultraviolet rays with a wavelength of 250nm through a standard gold group fossil English photo mask at this paint film. The wafer was baked for 30 minutes at 90 degrees C after exposure. Exposure was received, and the inside ***** band was flushed using the basic water-solution developer, investigated the obtained image, and heated it to the temperature of 300 degrees C gradually. The quality and resolution of an image were investigated in this process. It checked that the image which was excellent in the thermal stability of a high resolution was maintained. Next, in order to manufacture the negative image which excelled [screening procedure / which was described above] in the thermal stability which can therefore be developed with water, it examined whether other performance criterias needed for the halogenation organic compound which has relation chemically in combination with an acid hardenability resin system acting as whether susceptibility is in far ultraviolet rays and a photograph acid generator would be suited. Consequently, it is ** and ** that relation is between the absorption spectrum of a halogenation

organic compound and commonality with the susceptibility and the acid hardenability resin system to the far ultraviolet rays of the compound. If the maximum absorption of a halogenation compound is between 210nm of the minimum wavelength which can be measured using the quartz container and spectral and analytic vessel of common use, and 299nm, since that absorption maximum field of this compound is fully close to the far ultraviolet rays therefore built by the image formation equipment of common use, it can be called potential far-ultraviolet-rays photograph acid generator. It investigated about the halogenation organic compound which therefore has the maximum absorption in the above approaches in this range. This halogenation organic compound was used by 5% of the weight of concentration, and 254nm far ultraviolet rays were irradiated with the exposure of 10 mJ/cm² at the paint film formed from the photosensitive constituent containing this potential photograph acid generator and acid hardenability resin. As opposed to the far ultraviolet rays within the limits of 210-299nm some of the halogenation organic compounds useful on **** in **** and a potential target only the absorption susceptibility of a low It turns out with the concentration, the wavelength, and the exposure of a test that it is useful as a photograph acid generator with a hardenability resin system. For other potential useful photograph acid generators which, on the other hand, have the same absorption spectrum maximum (low absorptivity), it is ** and ** that it is not suitable for using it as a photograph acid generator to an acid hardenability resin system. Therefore, it cannot pass over the absorption spectrum of one halogenation organic compound for a useful photograph acid generator to be checked potentially, and it cannot be used for foreknowing whether the halogenation organic compound can use the image which was excellent in the thermal stability of the high resolution which can carry out aquosity development in combination with the acid hardenability resin at the time of forming by far ultraviolet rays. For example, a certain kind of halogenation organic compound has vapor pressure too high for producing the usable negative image which was able to take harmony as a micro Taira version. For example, chloroform volatilizes considerably in the case of software baking (90 degrees C for 30 minutes) for removing a solvent from the applied paint film. Therefore, into a paint film, the last concentration of ***** chloroform will become low too much, for fully promoting an acid hardening reaction to the whole paint film at homogeneity. Furthermore, a difference will arise in extent of bridge formation of the image which the difference in slight paint film thickness caused the difference of the concentration of the photograph acid generator in a paint film, and was formed, and inharmonious resolution (Rhine width of face) will be produced on a front face. Potentially, a useful organic compound will have low thermal stability, and an acid will be generated between the software baking processes for [other / a certain] removing a solvent from a paint film. If a photograph acid generator produces an acid at a software baking process, an acid hardenability resin system will construct a bridge at an early stage. If early bridge formation takes place, the paint film which does not become an image [finishing / bridge formation on a front face] will be made.

Therefore, a photograph acid generator useful although it is used in combination with an acid hardenability resin system in this invention must have ***** and sufficient early-proof activation nature in the case of software baking with low vapor pressure which substantial volatilization of a photograph acid generator does not produce in the software baking case of a paint film.

It was used by 5 or less % of the weight of concentration into the photosensitive constituent, and when it puts to far ultraviolet rays with the exposure of 10 mJ/cm², in order to form the negative image which was excellent in the thermal stability of a high resolution and which can carry out aquosity development, many halogenation organic compounds suitable for using it as a photograph acid generator in combination with an acid hardenability resin system were found out. It will be as follows if the example of such a photograph acid generator for far ultraviolet rays is given.

1 and 1-screw [p-chlorophenyl]-2, 2, and 2-trichloroethane (DDT);

1 and 1-screw [p-methoxyphenyl]-2, 2, and 2-trichloroethane;

1, 2, 5, 6, 9, 10-hexa BUROMO cyclo dodecane;

1, 10-dibromo decane;

1, 1-screw [p-chlorophenyl]-2, and 2-dichloroethane;

4 and 4'-dichloro-2-(TORIKURORO methyl) benzhydrol or 1, and 1-screw [chlorophenyl]-2, 2, and 2-trichloroethanol (Kelthane**);

Hexa chloro dimethyl sulfone;

2-chloro-6-(TORIKURORO methyl) pyridine;
 O and O-diethyl-O-(3, 5, 6-TORIKURORO-2-pyridyl) phosphorothioate (Dursbar**);
 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane;
 N (1 and 1-screw [p-chlorophenyl]- 2, 2, and 2-trichloroethyl acetamide;)
 Tris [2 and 3-dibromopropyl] iso SHIANE rate;
 2 and 2-screw [p-chlorophenyl]-1,1-dichloroethylene;

And they are these isomers, an analog, a homolog, and a residual compound.

The "residual compound" said here means containing the impurity or other states of aggregation which were produced between composition of a halogenation organic compound and which have relation closely, and in the commercial product which contains the above-mentioned halogenation organic compound as a principal component, ***** and these may be little and may exist. A residual compound is well-known in the technical field of this invention as indicated for example, in U.S. Pat. No. 2,812,280.

The desirable photograph acid generator for far ultraviolet rays is the low concentration which is about 0.1 % of the weight, and seems to act effectively in combination with an acid hardening system resin system, when the exposure of far ultraviolet rays is 10 mJ/cm². The desirable photograph acid generators for far ultraviolet rays are DDT, Methoxychlor, Kelthane, and tris (2, 3-dibromopropyl)-isocyanurate.

evaluating and choosing a useful halogenation organic compound as forming the negative image in which aquosity development is possible by heat stability using far ultraviolet rays -- in addition, this invention person -- X-ray irradiation -- using -- these photograph acid generators -- acid hardenability resin -- combining -- aquosity development -- possible -- heat -- it investigated whether it could use for forming a stable negative image. The example mentioned later shows the result of the experiment about X-ray irradiation and negative image formation.

It turns out that it is not useful as an X-ray photograph acid generator that it is useful as an far-ultraviolet-rays photograph acid generator as for some of ** or the intermediary **** photograph acid generators, although two compounds, i.e., tris [2 and 3-dichloro propyl] phosphate, and tris [2-chloro ethyl] phosphate are not useful as an far-ultraviolet-rays photograph acid, as an X-ray photograph acid generator, it is useful, and it is *****. For the least concentration of the photograph acid generator in a photosensitive constituent when using a photograph acid generator with an acid hardenability resin system in the case of X-ray picture formation, it is ** and ** that it must be as higher as every than the case where the same photograph acid generator is used as an far-ultraviolet-rays photograph acid generator. The least concentration of the photograph acid generator in an X-ray picture formation photosensitivity constituent is 10 % of the weight, and, generally is used in 10 - 50% of the weight of the range. When performing X-ray irradiation instead of an far-ultraviolet-rays exposure, the resolution of the image obtained from NEGAREJISUTO by X-ray irradiation although it needed to be made every [concentration] and high concentration of the photograph acid generator in an acid hardenability resin system is higher than what is depended on an far-ultraviolet-rays exposure. Since an X-ray is the thing of the range of 0.1-10nm which has short paddle wavelength very much, it can form the image of a high resolution very much. This was indicated by 138-140 pages of the ACS Sys. series No. (No. 1983 issue) 219 of ACS in Washington, D.C. "it is good to refer to introduction two micro lithography ("Introduction to Microlithography"). X line sensitivity to an electron ray and proton line sensitivity is also described here. I hear that the fundamental radiation chemistry to which X ray resist carries out a conclusion is the same in it being about a shortwave radiation line with various others, and there is. Therefore, probably, the X ray resist of this invention will be useful also when other short wavelength chemical rays irradiate. The submicron image with a very high resolving power of about 0.2-1 micron was able to be formed with this photosensitive constituent using X line source (product made from Micronix) containing the target of palladium operated by 20,000 volts.

Typically, the view of an X-ray that secondary electron is generated is common within a photoresist. These secondary electron acts with a photograph acid generator, and the halogen acid which can promote bridge formation of acid hardenability resin is built. Therefore, the photosensitive constituent of this invention which used the selected X-ray photosensitivity photograph acid generator can also form an image also out of an X-ray using the radiation of other short wavelength

like an electron ray. When irradiating an electron ray and forming an image in a photosensitive constituent, it can use for manufacturing the photo mask which needs the extremely high resolution of about 0.1micro.

About the acid hardenability resin system used together with the above-mentioned photograph acid generator, the detail is indicated during the United States patent application No. 616,518 under connection by this invention person. The acid hardenability resin system contains the polymer which constructs a bridge over the bottom of existence of an acid catalyst and heat. An acid hardenability resin system can manufacture various amino plasts and phenoplasts from what was combined with the compound or low-molecular-weight polymer containing the plurality of hydroxyl, a carboxyl group, an amide group, or an imide radical. Urea-formaldehyde, melamine-formaldehyde, benzoguanamine-formaldehyde, GURIKORURIRU-formaldehyde resins, or these combination are included in what is suitable as amino plast. Amino plast is used combining a reactant hydrogen content compound like polyvinyl alcohol [like], base solubility styrene-allyl alcohol copolymers, and such mixture, although manufactured from the copolymer and partial hydrolysis polyvinyl acetate containing novolak resin, a polyvinyl phenol, poly guru tar imide, the Pori (meta) acrylic-acid copolymer, base solubility polyacrylamide and a poly methacrylamide copolymer, 2-hydroxyethyl acrylate, or methacrylate. The desirable reactant hydrogen content compound used in combination with acid hardenability resin is novolak resin with which alt.**** includes the part for the electrophilic substitution of an aromatic series ring with the para position to hydroxyl and hydroxyl, and are 300-100,000, and a thing that has the average molecular weight of the range of 1,000-20,000 preferably.

An acid hardenability resin system can be manufactured also from the combination of phenoplast resin and a potential formaldehyde-generating compound. As such a potential formaldehyde generating compound, there are S-trioxane, N-(2-hydroxyethyl) oxazolidine, and oxazolidinyl ethyl methacrylate.

An acid hardenability resin system Ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, Glycol ether, such as Propasol**P and Propasol**B, Cellosolve ** ester, such as methyl Cellosolve ** acetate, ethyl Cellosolve ** acetate and Propasol**B acetate, and acetate of Propasol**P; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; A methyl ethyl ketone, cyclopentanone, Ketones, such as a cyclohexanone; Ethyl acetate, butyl acetate, Ester, such as isobutyl iso butyrate and a butyrolactone; Dimethylacetamide (DMAC), Amides, such as N-methyl pyrrolidinone (NMP) and dimethylformamide (DMF); Ethylene dichloride, Chlorinated hydrocarbons, such as a chlorobenzene and an alt.-dichlorobenzene; it dissolves into a nitrobenzene, dimethyl sulfoxide, and a suitable nonresponsive solvent like such mixture. a photosensitive coating solution -- usually -- 50% of the weight or more of a solvent -- 65 - 95% of the weight of the solvent is contained preferably.

The far-ultraviolet-rays photosensitivity constituent of this invention Alkali fusibility phenol resin, It is the NEGAFOTOREJISUTO constituent which consists of an acid hardenability resin system containing amino plast and a halogenation organic photograph acid generating compound. This halogenation organic photograph acid generating compound It is what contains 0.1 to 10% of the weight in this photoresist constituent, and absorbs alternatively the chemical rays of the range of 210-299nm. Halogen acid can be generated when it irradiates by far ultraviolet rays, in order to make an acid hardenability resin system construct a bridge so that it may be compatibility, development may be possible in this acid hardenability resin system in a basic water solution and a thermal stability negative image may be formed in it under a temperature up.

The X-ray photosensitivity constituent of this invention is a NEGAFOTOREJISUTO constituent which consists of alkali fusibility phenol resin, amino plast acid hardenability resin, and a photograph acid generating compound. A photograph acid generating compound is contained ten to 50% of the weight in this photoresist constituent. The chemical rays of an X-ray field are absorbed, and an acid can be generated, when a ** X-ray is irradiated in order to make an acid hardenability resin system construct a bridge so that it may be compatibility, a basic water solution can remove in this acid hardenability resin system and a thermal stability negative image may be formed in it under a temperature up.

The following example is for explaining the photosensitive constituent which contains the

photograph acid generator in combination with an acid hardenability resin system, in order to build the negative image of the high resolution which excelled [front face] in the thermal stability which can be developed with water, and it does not mean limiting the range of this invention to this therefore.

[Example]

Formation of the negative image in the inside of the far ultraviolet rays by example 1 contact printing As opposed to 100g of XP-0103 of the novolak resin made from Shipley Co (SHIPURE) of 30% solid content (solution), i.e., a product 0.60g MECHIRETO-ized melamine-formaldehyde amino plast, i.e., Cymel**303, 10% solution of the photograph acid generator which consists of 2, 2, and 2-trichloroethane is added. 1 dissolved into 0.73g Shipley Microposit** thinner, and 1-screw [p-chlorophenyl]- Next, the thinner of 24g Shipley Microposit**Type A was added, and 1.99% of photograph acid generator (based on the weight of solid content) and the mixture which contained solid content 26.73% were manufactured. Mixture was gently stirred for 5 minutes at 25 degrees C, and it was made the uniform solution. The steamy under coat of the wafer of the silicon oxide of a 3 inch diameter was carried out by hexamethylenedisilazane (HMDS), and surface moisture was removed. The spin coat of the 1.0ml aliquot was carried out in 3000pm(s) / 60 seconds on the wafer. This wafer was put in for 30 minutes at 90 degrees C all over the forced air furnace. (Namely, software baking) . Next a Hybrid Technology Group Model No.L-84-5X contact printing machine is used, and this wafer was made to contact a Shipley Target photo mask. Chemical rays were irradiated by 254nm from the high-pressure mercury vapor lamp (500W) equipped with the Action Research band pass filter whose width of a band is 28nm with the peak wavelength of 258.5nm at this paint film. This wafer received the radiation irradiation of 7.5 mJ/cm². After exposing, the photo mask was removed and, therefore, it made it construct a bridge to heat the acid potential image in the band where the paint film was irradiated for 30 minutes at 90 degrees C all over a forced air furnace. Negatives were developed for 2.75 minutes at 20 degrees C, stirring an image gently in an aqueous base developer, i.e., the liquid which diluted two parts by volume of Mioroposit**351 made from Shipley Company with the deionized water of three parts by volume, and was obtained. The obtained image is a thing with a thickness (B) of 1.4 micrometers, and is *****. It diluted with the same resist situation as the above to 26% of solid content, it processed with the procedure of an example 1, and the 0.7-micrometer line and the printing version of spacing were manufactured.

formation of the negative image in the inside of the far ultraviolet rays by use of the exposure system of example 2 marketing an example 1 -- the same -- carrying out -- 1 and 1-screw [p-chlorophenyl [2% of]]- ***** which attaches the resist solution of 2, 2, and 2-trichloroethane. The spin coat of this coating solution was carried out for 45 seconds by 3500pm(s) on the silicon oxide wafer of a 5 inch diameter [finishing / HMDS-pretreatment / for Perkin-Elmer research labs of South.Wilton.CT after this]. At 90 degrees C, in 40 minutes and all over the forced air furnace, before exposing this paint film on Perkin-Elmer Micralign**540aligner, software baking of it was carried out. Peak wavelength placed by 280nm between the mask / wafer system in which the bandwidth arranged 280nm band pass filter which is 50nm with the UVC far-ultraviolet-rays lamp. It exposed with five sorts of exposures which therefore cross a wafer front face to change the scan speed of a radiation for this wafer. a Perkin-Elmer test pattern (on a dark field mask) -- 2.2, 3.9, and 5. -- it was used so that an image might be formed in a paint film with the exposure of 5, 7.2, and 8.8 mJ/cm². The exposed wafer was processed like the example 1 and manufactured the image of the thickness of 0.9 micrometers of *****.

formation of the negative image which used the example 3 X-ray 1 and 1-screw [p-chlorophenyl [2% of]]- it manufactured by mixing 10% solution and the 2.40g thinner of the photograph acid generator which dissolved the resist solution of 2, 2, and 2-trichloroethane into 10.00g novolak resin and 0.60g Shipley Microposit Thinner [Cymel / 303 and 0.73g]. Before carrying out spin coating on a 4 inch wafer as it indicated in the example 1, and putting this solution into Micronix Corp of Los Gatos,CA, it is ***** about printing. Before putting a paint film into X-line exposure network of a prototype by Micronix, it was immersed by indirect desulfurization ion underwater for 10 minutes. The 2.5kW source of palladium was used and it superimposed on the weak double width band of an X-ray by 25kV which builds the clear X-ray line with 3A. The Micronix test metalization photo mask was put in between X line source and the wafer stage. The mask side facing X line source was

put to the helium ambient atmosphere, and the opposite side was put to the usual ambient atmosphere. The wafer was opened in the bottom of a mask, spacing of 40 microns has been arranged, and the wafer front face was irradiated for 60 minutes using the wrap air purge. Under [this is equivalent to the exposure of 131 mJ/cm²]. If a paint film with a thickness of 1.3 micrometers is developed until it can irradiate and an inside **** part becomes transparency in 3 / 2 solutions of a Shipley351 aquosity developer / deionized water (for 2 - 3 minutes) after carrying out afterbaking attachment for 23 minutes at 93 degrees C, a 0.96-micrometer image (80% of initial thickness was maintained.) will be obtained.

The developed paint film has the ring of a still thinner paint film in the edge of the homogeneity which is equal to the DCOPAX line resist of common use, and an outside, and is *****.

Although 1.0-micrometer bar is not resolved but this shows overexposure, the profile of an image was superior to the case (in this case becoming slanting still more round intermediary ****.) of DCOPA.

In order to form the negative image equivalent to the following examples, the photograph acid generator used in combination with acid hardenability resin was shown in Table 1. The place to change is as having been shown in Tables 2-4 the procedure used to build with a photosensitive constituent, paint film formation, and a negative image is the same with having indicated far ultraviolet rays in the example 1, and the same with having indicated the X-ray in the example 2.

表 1 ; フォト酸発生剤

フォト酸発生剤番号	化合物名
1.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン
2.	1,1-ビス(p-メトキシフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン
3.	1,2,5,6,9,10-ヘキサブロモシクロデカン
4.	1,10-ジプロモデカン
5.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2,2-ジクロロエタン
6.	4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール
7.	ヘキサクロロジメチルスルホン

フォト酸発 生剤番号	化合物名
8.	2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン
9.	0,0'-ジエチル-0-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート
10.	1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン(B-異性体)
11.	N(1,1-ビス(p-クロロフェニル)2,2-トリクロロエチル)アセトアミド
12.	トリス[2,3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート
13.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2-ジクロロエチレン
14.	UVE1014オニウム塩(ゼネラルエレクトリック社製)
15.	FC-508オニウム塩(3M社製の紫外線活性化エポキシ硬化剤)
16.	トリクロロアセトアミド
17.	トリフルオロアセトアミド
18.	1,4-ジブロモブタノール
19.	0-ニトロベンズアルデヒド
20.	トリフルオロエチルフェノール
21.	ビス[0-ニトロベンジル]アゼレート
22.	2'-ニトロベンズアニリド
23.	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(p-エチルフェニル)エタン
24.	トリス[2,3-ジクロロプロピル]ホスフェート
25.	1,4-ビス[トリクロロメチル]ベンゼン
26.	トリス(2-クロロエチル)ホスフェート
27.	ジベンジルスルホキシド
28.	9-クロロメチルアントラセン

フォト酸発 生剤番号	化合物名
29.	α -テトラロネオキシムp-トルエンスルホネート

The experimental result at the time of using various far-ultraviolet-rays photograph acid generators in combination with an acid hardenability resin photoresist is shown in Table 2 using an far-ultraviolet-rays exposure. The negative image of a high resolution which excelled [constituent / such / photoresist] in the thermal stability which can carry out aqueous development was able to be formed.

表 2 遠紫外線フォト酸発生剤を使用した感光性組成物

実施 例番 号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処 ℃/
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
4	1	25	NOV ^③ C303 ^④	5/1	0.7	254	1	R ^⑤	90/0.5	—	0.5/1	351	—
5	1	10	NOV C303	5/1	2.7	254	63	3D ^⑥	90/0.5	5.75	1/1	351	—
6	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
7	1	2	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	1.6	1/1	351	—
8	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	3—4	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
9	1	2	NOV C303	5/1	1.0	254	8	R	90/0.5	1.6	1.5/1	351	—
10	1	2	NOV C303	5/1	2.2	254	10	R	90/0.5 3.25	4.7	1.5/1	351	—
11	1	2	NOV C303	5/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1	351	300/
12	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.45	1.5/1	351	300/
13	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	3.0	1.5/1	351	300/
14	1	2	NOV C303	8/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1	351	—

実施 例番 号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
15	1	2	NOV C303	8/1	1.4	254	7.5	R	90/0.5	2.0	1.5/1	351	300/15
16	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	8	R	90/0.5	3.0	1.5/1	351	—
17	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	300/15
18	1	2	NOV C303	2.7/1	1.8	254	8	R	90/0.5	2.7	1.5/1	351	—
19	1	2	NOV C303	2.7/1	1.6	254	7.5	R	90/0.5	1.8	1.5/1	351	300/15
20	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	8	R	90/0.5	2.0	1.5/1	351	—
21	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.5	1.5/1	351	300/15
22	1	2	NOV C303	1.6/1	1.9	254	8	R	90/0.5	1.5	1.5/1	351	—
23	1	2	NOV C303	1.6/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.0	1.5/1	351	—
24	1	1	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	4.7	2/1	351	—
25	1	1	NOV C303	5/1	1.6	254	5	3D	90/0.5	2-3	2/1	351	—
26	1	1	NOV C303	5/1	2.6-2.8	254	60	3D	90/0.5	4.5	2/1	351	—
27	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/0.5	—	1.5/1	351	—
28	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/0.5	—	1.5/1	351	—
29	1	1	NOV B60 ^⑦	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	1.2	2/1	351	—
30	1	1	NOV C1123 ^⑧	5/1	1.5	254	63	3D	90/0.5	7.5	2/1	351	—
31	1	1	PVP ^⑨ C303	5/1	1.9	254	10	3D	90/0.5	9.0	11/1	351	—
32	2	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
33	2	2	NOV C303	5.1	1.5	284	5	R	100/25 (℃/分)	5.5	1.5/1	351	—
34	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	9	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	—
35	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	4	R	110/15 (℃/分)	3.6	1.5/1	351	—
36	2	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN	90/0.5	3.6	1.5/1	351	—
37	2	2	NOV C303	5/1	0.9	280	8-9	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
38	2	2	NOV C303	5/1	1.0	254	3	R	90/0.5	1.9	1.5/1	351	—
39	2	1	NOV C303	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	2.05	2/1	351	—
40	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/30	7.25	2/1	351	—
41	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/25	4.5	1.5/1	351	—
42	3	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	3.0	2/1	351	—
43	3	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	3.0	2/1	351	—
44	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
45	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
46	3	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9-10	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
47	3	2	NOV C303	5/1	1.0	254	5	R	90/30 (℃/分)	1.2	1.5/1	351	—
48	4	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30 (℃/分)	2.3	2/1	351	—
49	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30 (℃/分)	4.0	2/1	351	—

実施 例番 号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
50	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	20		90/30 (℃/分)	4.4	2/1	351	—
51	6	25	NOV C303	5/1	0.5	254	1	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
52	6	25	NOV C303	5/1	1.0	254	1	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
53	6	20	NOV C303	5/1	0.6	254	15	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
54	6	15	NOV C303	5/1	0.6	254	2.5	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
55	6	10	NOV C303	5/1	0.6	254	3.5	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1	351	—
56	6	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
57	6	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
58	6	2	NOV C303	5/1	0.9	280	7.8	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
59	6	1.9	NOV C303	5/1	1.0	254	5.5	R	90/30 (℃/分)	1.9	1.5/1	351	—
60	7	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	4.2	2/1	351	—
61	8	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	2.5	2/1	351	—
62	9	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	3.0	2/1	351	—
63	10	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	1.8	2/1	351	—
64	11	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	6.0	2/1	351	—
65	12	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	2.2	2/1	351	—
66	12	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
67	12	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9—10	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—
68	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.5	R	90/30 (℃/分)	1.5	1.5/1	351	—
69	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.0	R	90/30 (℃/分)	1.7	1.5/1	351	—
70	13	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	3.8	2/1	351	—
71	14	5	NOV C303	5/1	1.0	254	9.6		90/0.5	3.4	2/1	351	—
72	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	4.25	1/1	351	—
73	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1	351	—
74	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
75	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	3.4	1/1	351	—
76	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1	351	—
77	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
78	14	4	NOV C303	5/1	2.8	365	2000	3D	90/0.5	3.75	1/1	351	—
79	14	4	NOV C303	5/1	10.5	254	150	3D	90/0.5	7.2	0.5/1	351	—
80	14	4	NOV C303	5/1	2.6	365	750	3D	90/0.5	3.5	2/1	351	—

実施例番号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		マスク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
81	14	4	NOV C303	5/1	9.6	365	2800	3D	90/0.5	8.0	0.5/1	351	—
82	14	4	NOV C303	5/1	1.0	365	14155	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	—
83	14	2	NOV C303	5/1	0.9	280	10—18	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
84	15	5	NOV C303	5/1	1.0	254	8.4		90/0.5	2.7	2/1	351	—
85	15	5	NOV C303	5/1	2.8	254	2.0	3D	90/0.5	4.0	1/1	351	—
86	15	5	NOV C303	5/1	2.7	365	1000	3D	90/0.5	3.7	1/1	351	—
87	15	4	NOV C303	5/1	9.2	365	2800	3D	90/0.5	9.5	0.5/1	351	—

(註) ① P.G. はフォト酸発生剤(表1のフォト酸発生剤の番号を参照)である。

② AHRSは酸硬化性樹脂系である。

③ NOVはShipley Co.(シプレー社)製XP103クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂である。

④ C303はCymel 303である。

⑤ Rは実施例1のレギュラーフォトマスクである。

⑥ 3Dは本発明者による係属中の出願「マイクロプラスチックストラクチャーズおよびその製造法」による薄化マスクである。

⑦ B60は、Beetle[®]60の尿素／ホルムアルデヒド樹脂

⑧ C1123は、Cymel[®]1123グリコルリル樹脂

⑨ PVPは、ポリビニルアルコール

except [having displayed on Table 3] -- the experiment procedure of an example 1 -- therefore, the negative image which should be satisfied in this case although the comparative-experiments result about the photosensitive constituent using a photograph acid generator and acid hardenability resin was shown -- it can form -- inside ****.

表 3 遠紫外線についての比較例

実施例番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		マスク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
88	16	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	27	1/1	351	
89	17	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	6.1	1/1	351	
90	18	5	NOV C303	5/1	0.98	254	10	3D	90/30	1.9	1/1	351	
91	19	5	NOV C303	5/1	0.90	254	10	3D	90/30	1.6	2/1	351	
92	20	5	NOV C303	5/1	0.95	254	10	3D	90/30	3.6	2/1	+	
										2.5	1/1	351	
93	21	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30	1.4	2/1	351	
94	22	5	NOV C303	5/1	0.97	254	10	3D	90/30	1.3	2/1	351	
95	23	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30	4.5	2/1	351	
96	24	5	NOV C303	5/1	1.0	254	36		90/30	2.8	2/1	351	
97	25	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	2.4	5/1	351	
98	26	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	1.2	2/1	351	
99	27	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	1.9	2/1	351	
100	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	150		90/30	10	2/1	351	
101	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	200		90/30	10	2/1	351	
102	29	4	NOV C303	5/1	0.9	254	60		90/30	5	2/1	351	

Although the experimental result about the photosensitive constituent which used the photograph acid generator and acid hardenability resin by X-ray irradiation was shown in Table 4, the negative image which was excellent in thermal stability in this case and which can carry out aquosity

development was able to be formed.

表 4 X線フォト酸発生剤を利用した感光性組成物

実施例番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		A.E. ^⑩	後焼付け ℃/HRS	現像	
						波長 nm	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)
103	1	25	NOV C303	5/1	0.99	3	11	3/O ₂	90/30	4	0.5/1 3
104	1	30	NOV C303	5/1	1.12	3	11	3/O ₂	90/30	6	0.5/1 3
105	1	25	NOV C303	5/1	0.86	3	11	空気	90/30	3.9	0.5/1 3
106	1	25	NOV C303	5/1	0.85	3	33	空気	90/30	5	0.5/1
										1.25	R 3
107	1	20	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/O ₂	90/30	4	0.5/1 3
108	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/O ₂	90/30	2.5	0.5/1 3
109	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/O ₂	100/30	2.2	0.5/1 3
110	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	水浸漬+空気	90/30	2.40	5/1 3
111	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	水浸漬+空気	100/30	2.2	0.5/1 3
112	1	15	NOV C303	5/1	0.89	3	11	3/O ₂	90/30	2.4	0.5/1 3
113	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3		He	90/30	—	1.5/1 3
114	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3	52	3/O ₂	90/23	—	0.5/1 3
115	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	3/O ₂	90/45	—	0.5/1 3
116	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	空気	90/23	—	0.5/1 3
117	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	水浸漬+空気	95/23	—	0.5/1 3
118	2	25	NOV C303	5/1	1.1	3	11	空気	90/30	0.25	0.5/1 3
119	2	25	NOV C303	5/1	0.96	3	33	空気	90/30	2.25	0.5/1
										3.5	R 3
120	2	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3		He	90/30	—	1.5/1 3
121	6	25	NOV C303	5/1	0.97	3	33	空気	90/30	1.2	0.5/1 3
										3.9	+NE
122	6	25	NOV C303	5/1	0.95	3	33	空気	90/30	8.75	0.5/1 3
123	6	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	131	空気	95/25	8.75	1.5/1 3
124	9	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		1.5/1 3
125	10	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		0.5/1 3
126	12	25	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/O ₂	90/30	3	0.5/1 3
127	12	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	11	He	90/30		1.5/ 3
128	24	25	NOV C303	5/1	0.94	3	33	空気	90/30	0.75	0.5/1 3
129	11	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	33	He	90/30	—	1.5/1 3

⑩ AEは周囲露光を意味する。

Table 5 -- the experiment procedure of an example 3 -- therefore, the image which should be satisfied in this case although the comparative-experiments result about the photosensitive constituent using an X-ray photograph acid generator and acid hardenability resin is shown -- it can obtain -- inside ****.

表 5 - X線についての比較例

実施例番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		A.E.	後焼付け ℃/HRS	現像	
						波長 nm	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)
130	26	25	NOV C303	5/1	0.87	3	11	3/O ₂	90/30 (℃/分)	0.25	1.5/1 351

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the NEGAFOTOREJISUTO constituent which consists of an acid hardenability resin system containing alkali fusibility phenol resin, amino plast, and a halogenation organic photograph acid generating compound. This halogenation organic photograph acid generating compound is contained 0.1 to 10% of the weight in this photoresist constituent. It is what absorbs selectively the chemical rays of the range of 210-299nm. Said NEGAFOTOREJISUTO constituent which is what can generate halogen acid when it irradiates by far ultraviolet rays, in order to make an acid hardenability resin system construct a bridge so that it may be compatibility, development may be possible in this acid hardenability resin system in a basic aqueous solution and a thermal stability negative image may be formed in it under temperature up.

[Claim 2] The NEGAFOTOREJISUTO constituent of an application for patent given in the 1st term of the range with which the photograph acid generator exists by 0.1 - 10% of the weight of concentration in a constituent when the dose of far ultraviolet rays is two or more 10 mJ/cm.

[Claim 3] The NEGAFOTOREJISUTO constituent of an application for patent given in the 2nd term of the range with which the photograph acid generator exists in 0.1 - 5% of the weight of the range in a constituent when the dose of far ultraviolet rays is two or more 10 mJ/cm.

[Claim 4] a photograph acid generator -- 1 and 1-bis[p-chlorophenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethane; 1 and 1-bis[p-methoxyphenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethane;

1, 2, 5, 6, 9, 10-hexa BUROMO cyclo dodecane;

1, 10-dibromo decane;

1, 1-screw [p-chlorophenyl]-2, and 2-dichloroethane;

The 4 and 4'-dichloro-2-(TORIKURORO methyl) benzhydrol or 1, and 1-screws (chlorophenyl) 2 and 2, 2-trichloroethanol;

Hexa chloro dimethyl sulfone;

2-chloro-6-(TORIKURORO methyl) pyridine;

O and O-diethyl-O-(3, 5, 6-TORIKURORO-2-pyridyl) phosphorothioate;

1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane;

N (1 and 1-bis[p-chlorophenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethyl) acetamide;

Tris [2 and 3-dibromopropyl] isocyanurate;

1, 1-screw [p-chlorophenyl]-2, and 2-dichloroethylene;

And the NEGAFOTOREJISUTO constituent of the application for patent which is the halogenation organic compound chosen from the group which consists of these isomers, an analog, a homolog, and a residual compound given in the 1st term of the range.

[Claim 5] a photograph acid generator -- 1 and 1-bis[p-chlorophenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethane -- 1 and 1-bis[p-methoxyphenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethane -- 1 and 1-bis[p-chlorophenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethanol -- The NEGAFOTOREJISUTO constituent of the application for patent chosen from the group which consists of tris [2 and 3-dibromopropyl] isocyanurate and these isomers, an analog, a homolog, and a residual compound given in the 4th term of the range.

[Claim 6] It is the photoresist solution which consists of an acid hardenability resin system containing alkali fusibility phenol resin, amino plast, and a photograph acid generator. (1) This photograph acid generator It is what contains 0.1 to 10% of the weight in this photoresist constituent, and absorbs selectively the chemical rays of the range of 210-299nm. It is compatibility at this acid hardenability resin system. [in which development is possible in a basic water solution] Apply said photoresist solution to a base front face, carry out software baking of the photoresist solution by which (2) spreading was carried out at 90 degrees C, and a paint film is formed. (3) Develop the part which irradiates the exposure relevance part of a paint film in the source of chemical rays of an far-ultraviolet-rays spectrum and by which (4) paint films were not irradiated with a basic aquosity developer, and the paint film by which (5) exposures were carried out further is heated to high temperature. The approach of forming a negative image in a front face which consists of forming the negative image in which thermal stability is shown also at the temperature exceeding 200 degrees C.

[Claim 7] It is the NEGAFOREJISUTO constituent which consists of alkali fusibility phenol resin, amino plast acid hardenability resin, and a photograph acid generating compound. A photograph acid generating compound is contained ten to 50% of the weight in this photoresist constituent. So that the chemical rays of an X-ray field are absorbed, it may be compatibility, a basic aquosity solution can remove in this acid hardenability resin system and a thermal stability negative image may be formed in it under temperature up Said NEGAFOREJISUTO constituent which is what can generate an acid when a ** X-ray is irradiated, in order to make an acid hardenability resin system construct a bridge.

[Claim 8] acid hardenability resin and 1 and 1-bis[p-chlorophenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethane;
4 and 4-dichloro-2-(TORIKURORO methyl) benzhydrol;

O and O-diethyl-O-(3, 5, 6-TORIKURORO-2-pyridyl) phosphorothioate;

1, 2, 3, 4, 5, 6-hexachlorocyclohexane (B-isomer);

N (1 and 1-bis[p-chlorophenyl] - 2, 2, and 2-trichloroethyl) acetamide;

The NEGAFOREJISUTO constituent of the application for patent which consists of 10% of the weight or more of a photograph acid generator chosen from the group which consists of tris [2 and 3-dibromopropyl] isocyanurate; and tris [2 and 3-dichloro propyl] phosphate given in the 7th term of the range.

[Claim 9] (1) It is the photoresist solution which consists of alkali fusibility phenol resin, an amino plast acid hardenability resin system, and a suitable X-ray sensitivity photograph acid generating compound. This photograph acid generating compound is contained at least 10% of the weight in this photoresist solution. It is compatibility at this photoresist. [in which development is possible in a basic aquosity solution] Apply a photoresist solution to a base front face, carry out software baking of the photoresist solution by which (2) spreading was carried out at 90 degrees C, and a paint film is formed. (3) Develop the part which irradiates the exposure relevance part of a paint film by X line source and by which (4) paint films were not irradiated with a basic aquosity developer, and the paint film by which (5) exposures were carried out further is heated to high temperature. The formation approach of a thermal stability negative image which consists of forming the negative image of a high resolution in which thermal stability is shown also at the temperature exceeding 200 degrees C of having resolution (0.2-1micro).

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-3635

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 1 月 17 日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/038	5 0 5		
	7/004	5 0 3		
	7/029			
	7/40	5 0 1		

発明の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-4214	(71) 出願人	999999999 ローム アンド ハース コンパニー アメリカ合衆国ペンシルバニア州19106- 2399 フィラデルフィア, インディペンデ ンス モール ウェスト 100
(22) 出願日	昭和62年(1987) 1 月13日	(72) 発明者	ウェイン エドモンド フィーリー 米国 19046 ペンシルヴァニア州 レイ ダル リンズイー レーン 1172
(65) 公開番号	特開昭62-164045	(74) 代理人	弁理士 千田 稔 (外1名)
(43) 公開日	昭和62年(1987) 7 月20日		
(31) 優先権主張番号	8 1 8 4 3 0		
(32) 優先日	1986年 1 月13日		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		
		審査官	安田 佳与子
		(56) 参考文献	特開 昭49-49703 (J P, A) 特開 昭49-110781 (J P, A) 特開 昭59-116744 (J P, A)

(54) 【発明の名称】 ネガフォトレジスト組成物およびネガ画像の形成方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラ
ラスト及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物を含む酸
硬化性樹脂系からなるネガフォトレジスト組成物であっ
て、該ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は、該フォト
レジスト組成物中に0.1~10重量%含有され、210~299n
mの範囲の化学線を選択的に吸収するものであり、該酸
硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液中で現像
可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう
酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠紫外線で照射した
際ハロゲン酸を発生できるものである、前記ネガフォト
レジスト組成物。

【請求項 2】 フォト酸発生剤が遠紫外線の照射量が10mJ
/cm² 以上である場合に、組成物中に0.1~10重量%の濃
度で存在している特許請求の範囲第 1 項記載のネガフォ

2

トレジスト組成物。

【請求項 3】 フォト酸発生剤が遠紫外線の照射量が10mJ
/cm² 以上の場合において、組成物中に0.1~5 重量%の
範囲で存在している特許請求の範囲第 2 項記載のネガフ
ォトレジスト組成物。

【請求項 4】 フォト酸発生剤が

1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2,2-トリクロロ
エタン;

1,1-ビス [p-メトキシフェニル] -2,2,2-トリクロ
ロエタン;

1,2,5,6,9,10-ヘキサブプロモシクロデカン;

1,10-ジブプロモデカン;

1,1-ビス [p-クロロフェニル] -2,2-ジクロロエタ
ン;

4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒ

3

ドロールまたは1,1-ビス(クロロフェニル)2,2,2-トリクロロエタノール;

ヘキサクロロジメチルスルホン;

2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン;

0,0-ジエチル-O-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート;

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン;

N(1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエチル)アセトアミド;

トリス[2,3-ジブromobromobyl]イソシアヌレート;

1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2-ジクロロエチレン;

およびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたハロゲン化有機化合物である特許請求の範囲第1項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項5】フォト酸発生剤が1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン、1,1-ビス[p-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン、1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタノール、トリス[2,3-ジブromobromobyl]イソシアヌレートおよびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第4項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項6】(1)アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト及びフォト酸発生剤を含む酸硬化性樹脂系からなるフォトレジスト溶液であって、該フォト酸発生剤は、該フォトレジスト組成物中に0.1~10重量%含有され、210~299nmの範囲の化学線を選択的に吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水溶液中で現像可能である、前記フォトレジスト溶液を基体表面に塗布し、

(2)塗布されたフォトレジスト溶液を90℃でソフトベークして塗膜を形成し、

(3)塗膜の照射該部分を遠紫外線スペクトルの化学線源で照射し、

(4)塗膜の照射されなかった部分を塩基性水性現像液で現像し、さらに

(5)照射された塗膜を高い温度まで加熱して、200℃を超える温度でも熱安定性を示すネガ画像を形成することからなる、表面にネガ画像を形成する方法。

【請求項7】アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト酸硬化性樹脂及びフォト酸発生化合物からなるネガフォトレジスト組成物であって、フォト酸発生化合物は該フォトレジスト組成物中に10~50重量%含有され、X線領域の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液で除去可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう、酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠X線に照射した際酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

4

【請求項8】酸硬化性樹脂と、

1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン;

4,4-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール;

0,0-ジエチル-O-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート;

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン(B-異性体);

10 N(1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエチル)アセトアミド;

トリス[2,3-ジブromobromobyl]イソシアヌレート;

および

トリス[2,3-ジクロロブromobyl]ホスフェートからなる群から選択されたフォト酸発生剤の10重量%以上からなる特許請求の範囲第7項記載のネガフォトレジスト組成物。

【請求項9】(1)アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト酸硬化性樹脂系及び適当なX線感受性フォト酸発生化合物からなるフォトレジスト溶液であって、該フォト酸発生化合物は該フォトレジスト溶液中に少なくとも10重量%含有され、該フォトレジストに相溶性であり、塩基性水性溶液中で現像可能である、フォトレジスト溶液を基体表面に塗布し、

(2)塗布されたフォトレジスト溶液を90℃でソフトベークして塗膜を形成し、

(3)塗膜の照射該部分をX線源で照射し、

(4)塗膜の照射されなかった部分を塩基性水性現像液で現像し、さらに

30 (5)照射された塗膜を高い温度まで加熱して、200℃を超える温度でも熱安定性を示す高分解能のネガ画像を形成することからなる、0.2~1μmの分解能を有する熱安定性ネガ画像の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、1984年6月1日付で米国特許庁に提出された本発明者による係属中の「熱安定性ポリマー画像およびその製造法」(「Thermally Stable Polymer Images and Processes」)という名称の米国特許出願第616,518号に関連するものである。さらに本発明は、同日提出の「マイクロプラスチック構造物およびその製造法」(「Microplastic Structures and their method of Manufacture」)という名称の本発明者による特許出願に関連するものである。

本発明では、例えば遠紫外線やX線のような特定のタイプの短波活性放射線に対してすぐれた感光性を有する特定の公知ハロゲン化有機化合物が、表面上に水性現像できるネガ画像を製造するのに利用することができることを発見したものである。さらに詳しくは、これらのフォト酸発生剤は、水性で現像できて、熱安定性で、高

50

分解能のネガ画像をつくるため、酸硬化性樹脂系およびこのような樹脂系を含有している感光性コーティング溶液との組合せで使用することができる。

〔従来の技術〕〔発明が解決しようとする問題点〕

環化ゴムをベースとし、ダイアジド増感剤を含有しているネガ作用で液状タイプのフォトレジスト組成物は周知であり、通常印刷版画像を製造するためのリソグラフィ用途に使用されている。しかしながら、例えばシリコンウエファア上にマイクロサイズの画像を形成するといったようなマイクロ電子工学的用途においてこれらを商業ベースで利用しようとする場合、いくつかの技術的問題があり、その利用は限られている。その場合の問題点としては、特に表面処理とか他の処理工程を経ることなしに基体表面上に均一性および接着性のすぐれた高品質のピンボールのない塗膜を得ることが困難であること、種々のマイクロ電子工学的用途において必要とされる画像を得るには熱安定性および分解能が不足していること、とりわけ、ネガ画像に現像するのに有機溶媒を必要とすること等が挙げられる。

例えば、慣用のネガ作用フォトレジストはポリイソブレンや環化ゴムのようなゴム状熱可塑性ポリマーを使用し、この場合、現像には有機溶媒を使用する必要がある。このようなネガレジストを現像した場合、露光された熱可塑性物質が有機溶媒現像液中で膨潤してしまう。従つて、画像の分解能は低下し、場合によっては画像がゆがみ、使用できなくなってしまう。さらに有機溶媒現像液は環境上、健康上有害でありさらには引火性の点でも望ましくない。

「DCOPA」は、グリシジルメタクリレートおよび2,3-ジクロロプロピルメタクリレートを含有しているコポリマーである。この物質はSPIE第537巻（1985年発行）の57～58頁に載っているB.Fay, L.Tai, およびD.Alexanderによる論文「Recent Printing and Registration Results with X-Ray Lithography」（X線リソグラフィによる最近の印刷および印合せ技術）中においてX線感光性フォトレジスト物質であることが報告されている。DCOPAは柔軟なラバー状物質で100℃以下程度の低い温度で軟化し、最近のウエファア製造に採用されているプラズマエッチング条件下での耐久性が充分でない。脂肪族ポリマー材料においては、プラズマエッチングの際の耐久性の点が固有な問題とされてきている。

ノボラック含有フォトレジスト材料は実質的に芳香族物質からなるものであり、すぐれた耐プラズマエッチング性を有するものであるが熱安定性は劣り、X線とか他の短波長放射線に対して感受性に劣る。

従つてマイクロリソグラフィ技術分野では、短波長活性放射線に対して感受性があり、すぐれた分解能と熱安定性、さらには耐プラズマエッチング性のすぐれた改良フォトレジストの開発が試みられてきている。

本発明者は係属中の米国出願第616,518号中におい

て、水性現像できる熱安定性のすぐれた画像を形成するために、酸硬化樹脂系と近紫外線スペクトル内で有用なフォト酸発生剤を含有している。両用の、即ちポジまたはネガ感光性組成物について述べた。この両用の感光性組成物を使用すれば、ノボラック樹脂から製造されたような従来のフォトレジスト組成物を用いて形成される画像よりも、実質的にさらに熱安定性のすぐれた画像が得られる。本発明者による上記の先の発明の両用感光性組成物に使用されるフォト酸発生剤は、波長が300～500nm、特に365nmの近紫外線（近UV）に対して感受性のあるものに制限されていた。例えばジアゾナフトキノン類といったようなこの種の近紫外線フォト酸発生剤は、その感光性組成物が近紫外線に曝された際にインデンカルボン酸といった弱いカルボン酸を生ずる。このようなフォト酸発生剤は、通常、感光性組成物中に感光性組成物の全固形分基準で10～30重量%の濃度で存在する。しかしながら本発明者による先の発明の酸硬化性樹脂系との組合せで使用されるカルボン酸フォト酸発生剤は、210～300nmの遠紫外線（遠UV）特に254nmといった短波長に対しては感光性を示さなかつた。

米国特許第3,692,560号、同第3,697,274号、同第3,890,152号および同第4,404,272号に記載されているように、近紫外線で露光した際、塩化水素酸といったような強い無機酸を発生する化合物は、ポジおよびネガの両方の熱安定性画像を水性現像するために酸硬化性樹脂と一緒に使用するのには適当でないことが知られている。

〔問題点を解決するための手段〕

上記から明らかなように本発明の一つの目的は、感光性組成物を提供することであり、さらに詳しくは、マイクロ電子工学的用途に使用するのに適した水性現像可能な、熱安定性のすぐれた、高分解能のネガ画像製造用の、酸硬化性樹脂系との組合せで使用することのできる、遠紫外線やX線のような短波長放射線に対して感光性を示すフォト酸発生剤に関するものである。

本発明者は、特定の選択されたハロゲン化有機化合物が、遠紫外線および他の短波長化学線に対してすぐれた感受性を示すことを発見した。

高分解能を持ち、熱安定性のある、水性現像可能なネガ画像を表面に形成するために、その組合せが感光性組成物に使用できるよう、これらのフォト酸は、酸硬化樹脂と混和性があり、低濃度で架橋を促進するものである必要がある。

熱安定性、高分解能のある水性現像可能なネガ画像を表面に形成するため酸硬化性樹脂系と組合せるのに有用なフォト酸発生剤は、広範囲のハロゲン化有機化合物から実質的に選択した。

本発明において有用なフォト酸発生剤は、いくつかの性能基準に合致しなければならない。即ち

（1）フォト酸発生剤は、露光または加熱時に酸硬化性樹脂系の架橋を促進するのに十分な濃度において、目的

10

20

30

40

50

とする酸硬化性樹脂系を含有している感光性コーティング溶液中に溶解するかまたはこの溶液と均一な溶液を形成するものでなくてはならない。

(2) フォト酸発生剤は、このレジストをウエファ表面に塗布する際、酸硬化性樹脂系から相分離してはならない。

(3) フォト酸発生剤は、化学線で活性化した場合、適当な塩基性水溶液現像液を使用して除去できるものでなくてはならない。

(4) フォト酸発生剤は、選択露光放射線に曝されない時は酸硬化性樹脂と反応しないものでさらに基体表面自体とも反応しないものでなくてはならない。

(5) フォト酸発生剤は、基体表面上に塗布された酸硬化性樹脂を含有している感光性塗膜の接着性、均一性、および品質に悪影響を持たないものでなくてはならない。

(6) フォト酸発生剤は、遠紫外線または他の短波長放射線に露光された時および或は高い温度まで加熱された時、感光性塗膜中で酸硬化性樹脂の架橋を促進させることができるものであつて、一方周囲温度で早期の架橋反応を促進するものであつてはならない。

(7) フォト酸発生剤は、形成されたネガ画像が200℃を超える温度でも熱安定性を保つことができる程度まで、酸硬化性樹脂の硬化を促進することができるものでなくてはならない。

(8) フォト酸発生剤は、感光性組成物が貯蔵安定性のあるものであるよう、露光放射線以外の放射線に対しては感受性のないものでなくてはならない。

(9) フォト酸発生剤は、ソフトベーキングの間レジストから実質的に蒸発するものであつてはならない。

(10) フォト酸発生剤は、「ソフトベーキング」の間に酸を発生しない程度の熱安定性を持つものでなくてはならない。

化学線に露光した際、ハロゲン酸を発生することのできるものであれば、ハロゲン置換基を持つ有機化合物はすべて、フォト酸発生剤として利用できる潜在的候補者であることが知られている。或るハロゲン化合物が潜在的に遠紫外線フォト酸発生剤として有用であるかどうかを決定するため、市販されているハロゲン置換有機化合物のいくつかについて吸収スペクトルを調べた。一般にはDDTとして知られている1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタンおよびその異性体、類似体、同族体および残留化合物は、殺虫剤として以前から使用されているので、これについての文献は多数存在する。例えばH.C.A. Van Beck等による「Ind. Eng. Chem. Press Res. Dev」の21巻123~125頁(1982年発行)およびL.L. Miller等による「J. Org. Chem.」38巻340頁(1973年)を参照するとよい。本発明者はDDTが250nm付近に最大吸収を持つことを発見した。この波長は、マイクロ電子工学的画像形成装置で使用されている水銀ランプによつて発

生する遠紫外線に極めて近いものである。従つて本発明者は、2重量%のDDTと、20重量%のCymel303アミノプラストと80重量%の市販の活性水素含有クレゾール-ホルムアルデヒドノボラック樹脂からなる酸硬化性樹脂系をShipley Microposit Thinner溶媒中に溶かした溶液をつくつた。DDTはこの酸硬化性樹脂組成物と均一な溶液をつくつた。次にこの溶液を、スピンコーティングによつて、シリコンウエファ上に塗布し、この塗膜を90℃で30分間加熱し(即ちソフトベーキングし)、溶媒を揮発させ、厚さ1~1.5μの高品質の塗膜をつくつた。この塗膜に、250nmの波長の遠紫外線源から標準金属化石英フォトマスクを通して10ミリジュール/平方センチメートル(mJ/cm²)の照射量となるように露光を行つた。露光後、ウエファを90℃で30分間ベーキングした。露光を受けなかつた帯域は塩基性水溶液現像液を使用して洗い流し、得られた画像を調べ、徐々に段階的に300℃の温度まで加熱した。この工程中に画像の品質および分解能を調べた。高分解能の、熱安定性のすぐれた画像が保たれていることを確認した。

次に、上記したようなスクリーニング法によつて水で現像することのできる熱安定性のすぐれたネガ画像を製造するため、酸硬化性樹脂系との組合せて化学的に関連のあるハロゲン化有機化合物が遠紫外線に感受性があるかどうか、そしてフォト酸発生剤として作用するのに必要とされる他の性能基準に合うかどうかを検討した。その結果、ハロゲン化有機化合物の吸収スペクトルと、その化合物の遠紫外線に対する感受性および酸硬化性樹脂系との共用性との間に関連があることがわかつた。ハロゲン化化合物の最大吸収が、慣用の石英容器とスペクトル分析器を使用して測定することのできる最低波長の210nmと、そして299nmとの間にあれば、この化合物は、その吸収最大領域が慣用の画像形成装置によつてつくられた遠紫外線に十分に近いので潜在的遠紫外線フォト酸発生剤といえる。上記のような方法によつてこの範囲に最大吸収を持つハロゲン化有機化合物について調べた。このハロゲン化有機化合物を5重量%の濃度で使用し、この潜在フォト酸発生剤と酸硬化性樹脂を含有している感光性組成物から形成された塗膜に254nmの遠紫外線を10mJ/cm²の照射量で照射した。210~299nmの範囲内の遠紫外線に対して低レベルの吸収感受性しか示さなかつた、潜在的に有用なハロゲン化有機化合物のうちのいくつかは、テストの濃度、波長および照射量で硬化性樹脂系とのフォト酸発生剤として有用であることがわかり、一方同様の吸収スペクトル最大値(低吸光率)を持つ他の潜在的な有用なフォト酸発生剤は、酸硬化性樹脂系に対するフォト酸発生剤として使用するのに適さないことがわかつた。従つて一つのハロゲン化有機化合物の吸収スペクトルは潜在的に有用なフォト酸発生剤を確認することのできるにすぎず、そのハロゲン化有機化合物が、水性現像できる高分解能の熱安定性のすぐれた画像を遠紫外

線で形成する際の酸硬化性樹脂との組合せで使えるかどうかを予知するのに用いることはできない。例えば、ある種のハロゲン化有機化合物はマイクロ平版として調和のとれた使用可能なネガ画像を生ずるのには蒸気圧が高すぎたりする。例えばクロロホルムは、塗布した塗膜から溶媒を除くためのソフトベーキング(90℃で30分間)の際に、かなり揮発する。そのため、塗膜中に残っているクロロホルムの最終濃度が、塗膜全体に均一に酸硬化反応を十分に促進するのには低くなりすぎてしまう。さらに、わずかな塗膜厚さのちがいが、塗膜内におけるフォト酸発生剤の濃度の差を引き起こし形成された画像の架橋の程度に差が生じ表面上に不調和な分解能(ライン幅)を生じてしまう。他の或る潜在的に有用な有機化合物は熱安定性が低く、塗膜から溶媒を除去するためのソフトベーキング工程の間に酸が発生してしまう。フォト酸発生剤がソフトベーキング工程で酸を生じてしまうと、酸硬化性樹脂系は早期に架橋してしまう。早期架橋が起ると、表面に架橋ずみの画像にならない塗膜ができてしまう。

従って、本発明において酸硬化性樹脂系との組合せで使用するのに有用なフォト酸発生剤は、塗膜のソフトベーキング際にフォト酸発生剤の実質的な揮発が生じないような低い蒸気圧を持つものであつて、またソフトベーキングの際の十分な耐早期活性化性を持つものでなければならない。

感光性組成物中に5重量%以下の濃度で使用し、10mJ/cm²の照射量で遠紫外線に曝した際、高分解能の、熱安定性のすぐれた、水性現象できるネガ画像を形成するために、酸硬化性樹脂系との組合せでフォト酸発生剤として使用するのに適した多数のハロゲン化有機化合物を見出した。このような遠紫外線用フォト酸発生剤の例を挙げれば下記の通りである。

1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン(DDT);

1,1-ビス[p-メトキシフェニル]-2,2,2-トリクロロエタン;

1,2,5,6,9,10-ヘキサブプロモシクロドデカン;

1,10-ジブプロモデカン;

1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2-ジクロロエタン;

4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロールまたは1,1-ビス[クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエタノール(Kelthane®);

ヘキサクロロジメチルスルホン;

2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン;

0,0-ジエチル-O-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート(Dursbar®);

1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン;

N(1,1-ビス[p-クロロフェニル]-2,2,2-トリクロロエチルアセトアミド;

トリス[2,3-ジブプロモプロピル]イソシアネレート;
2,2-ビス[p-クロロフェニル]-1,1-ジクロロエチレン;

およびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物である。

ここで言う「残留化合物」とはハロゲン化有機化合物の合成の間に生じた密接に関連のある不純物または他の態種を含有することを意味するものであつて、これらは上記ハロゲン化有機化合物を主成分として含有している市販製品中に少量で存在していてもよい。残留化合物は、例えば米国特許第2,812,280号中に記載されているように、本発明の技術分野において公知のものである。

好ましい遠紫外線用フォト酸発生剤は遠紫外線の照射量が10mJ/cm²である場合、約0.1重量%のような低濃度で、酸硬化性樹脂系との組合せで有効に作用するようなものである。好ましい遠紫外線用フォト酸発生剤は、DDT, Methoxychlor, Kelthaneおよびトリス(2,3-ジブプロモプロピル)-イソシアネレートである。

遠紫外線を用いて熱安定で、水性現象可能なネガ画像を形成するのに有用なハロゲン化有機化合物を評価および選択するのに加えて、本発明者はX線照射を用いて、これらのフォト酸発生剤を酸硬化性樹脂と組合せて、水性現象可能で、熱安定なネガ画像を形成するのに用いることができるかどうかを調べた。後述する実施例はX線照射およびネガ画像形成についての実験の結果を示す。

遠紫外線フォト酸発生剤として有用であることがわかつているフォト酸発生剤のうちのいくつかは、X線フォト酸発生剤として有用でないことがわかり、二つの化合物、即ちトリス[2,3-ジクロロプロピル]ホスフェートおよびトリス[2-クロロエチル]ホスフェートは、遠紫外線フォト酸発生剤としては有用ではないが、X線フォト酸発生剤としては有用であつた。フォト酸発生剤をX線画像形成の際に酸硬化性樹脂系と使用する場合、感光性組成物におけるフォト酸発生剤の最低濃度は、同じフォト酸発生剤を遠紫外線フォト酸発生剤として使用する場合よりもずっと高くなければならぬことがわかつた。X線画像形成感光性組成物中のフォト酸発生剤の最低濃度が10重量%であり、一般的には10~50重量%の範囲で使用される。遠紫外線照射の代りにX線照射を行う場合

は、酸硬化性樹脂系中におけるフォト酸発生剤の濃度はずっと高濃度にする必要があるがX線照射によるネガレジストから得られた画像の分解能は遠紫外線照射によるものよりも高い。X線は、0.1~10nmの範囲の非常に短かい波長を持つものなので、非常に高分解能の画像を形成することができる。このことについては、ワシントンD.C.にあるACSのACS Sys.シリーズ第219号(1983号発行)の138~140頁に記載された、「イントロダクション

トゥーマイクロリソグラフィー(Introduction to Microlithography)」を参照するとよい。ここには電子線および陽子線感度に対するX線感度についても述べら

れている。結論は、X線レジストが行う基本的放射線化学は他の種々な短波長放射線についてと同様であるということである。従つて、本発明のX線レジストは、他の短波長化学線に照射された場合にも有用であろう。

20,000ボルトで操作されるパラジウムのターゲットを含むX線源(Micronix社製)を用いて、本感光性組成物により0.2~1ミクロン程度の非常に高い分解能のサブミクロン画像を形成することができた。

X線は典型的には、フォトレジスト内で、二次電子が発生すると見方が一般的である。これらの二次電子がフォト酸発生剤と作用して、酸硬化性樹脂の架橋を促進することのできるハロゲン酸をつくる。従つて、X線の外にも、選択されたX線感光性フォト酸発生剤を使用した本発明の感光性組成物は、電子線のような他の短波長の放射線を使用して画像を形成することもできる。感光性組成物に電子線を照射して画像を形成する場合は、極端に高い、0.1 μ 程度の分解能を必要とするフォトマスクを製造するのに利用できる。

上記のフォト酸発生剤と一緒に使用される酸硬化性樹脂系については、本発明者による係属中の米国特許出願第616,518号中にその詳細が記載されている。酸硬化性樹脂系は酸触媒および熱の存在下に架橋するポリマーを含有している。酸硬化性樹脂系は種々のアミノプラストおよびフェノプラストを、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミド基またはイミド基の複数を含有している化合物または低分子量ポリマーと組合せたものから製造することができる。アミノプラストとして適するものには、尿素-ホルムアルデヒド、メラミン-ホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、グリコリル-ホルムアルデヒド樹脂またはこれらの組合せを含む。アミノプラストは、ノボラック樹脂、ポリビニルフェノール、ポリグルタルイミド、ポリ(メタ)アクリル酸コポリマー、塩基溶解性ポリアクリルアミドおよびポリメタクリルアミドコポリマー、2-ヒドロキシエチルアクリレートまたはメタクリレートを含有しているコポリマー、部分加水分解ポリビニルアセテートから製造されたもののようなポリビニルアルコール、塩基溶解性スチレン-アリルアルコールコポリマーおよびこれらの混合物のような、反応性水素含有化合物と組合せて使用する。酸硬化性樹脂との組合せで使用される好ましい反応性水素含有化合物は、ヒドロキシル基、ヒドロキシル基に対してオルトまたはパラ位で芳香族環の求電子置換のための部位を含むノボラック樹脂であり、300~100,000、好ましくは1,000~20,000の範囲の平均分子量を持つものである。

酸硬化性樹脂系は、フェノプラスト樹脂と潜在的ホルムアルデヒド-発生化合物との組合せからも製造することができる。このような潜在的ホルムアルデヒド発生化合物としては、S-トリオキサン、N-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジンおよびオキサゾリジニルエチルメタ

クリレートがある。

酸硬化性樹脂系は、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、Propasol[®] P、Propasol[®] B等のようなグリコールエーテル、メチルセルソルブ[®] アセテート、エチルセルソルブ[®] アセテートおよびPropasol[®] BアセテートやPropasol[®] Pのアセテート等のようなセルソルブ[®] エステル；トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のようなケトン；エチルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルイソブチレート、ブチロラクトン等のようなエステル；ジメチルアセトアミド(DMAC)、N-メチルピロリジノン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)等のようなアミド；エチレンジクロリド、クロロベンゼン、オルト-ジクロロベンゼン等のような塩素化炭化水素；ニトロベンゼン、ジメチルスルホキシドおよびこれらの混合物のような適当な非反応性溶媒中に溶解する。感光性コーティング溶液は、通常、50重量%以上の溶媒、好ましくは65~95重量%の溶媒を含有している。

本発明の遠紫外線感光性組成物は、アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物を含む酸硬化性樹脂系からなるネガフォトレジスト組成物であって、該ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は、該フォトレジスト組成物中に0.1~10重量%含有され、210~299nmの範囲の化学線を選択的に吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水溶液中で現像可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠紫外線で照射した際ハロゲン酸を発生できるものである。

本発明のX線感光性組成物は、アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト酸硬化性樹脂及びフォト酸発生化合物からなるネガフォトレジスト組成物であって、フォト酸発生化合物は該フォトレジスト組成物中に10~50重量%含有され、X線領域の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水溶液中で除去可能であり、昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう、酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠X線に照射した際酸を発生できるものである。

下記の実施例は、表面に水で現像できる熱安定性のすぐれた高分解能のネガ画像をつくるために酸硬化性樹脂系との組合せでフォト酸発生剤を含有している感光性組成物を説明するためのものであり、これによつて本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

〔実施例〕

実施例1

接触印刷による遠紫外線中でのネガ画像の形成

30%固形分のノボラック樹脂(溶液)、即ちShipley Co(シプレー社)製のXP-0103の100gに対して、0.60gのメチレート化メラミン-ホルムアルデヒドアミノプラス

10

20

30

40

50

ト、即ちCymel[®] 303と、0.73gのShipley Microposit[®] シンナー中に溶解した1,1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2,2,2-トリクロロエタンからなるフォトリソ剤の10%溶液を加え、次に24gのShipley Microposit[®] Type Aのシンナーを加えて、1.99%のフォトリソ剤（固形分の重量による）と26.73%固形分を含んだ混合物を製造した。混合物を25°Cで5分間緩やかに攪拌し、均一な溶液にした。3インチ直径のシリコンオキシドのウェファをヘキサメチレンジシラザン（HMDS）で蒸気下塗りし、表面の湿気を除去した。1.0mlのアリコートウェファ上に3000pm/60秒でスピンコートした。このウェファを強制空気炉中に、90°Cで30分間入れた。（即ちソフトベキング）。このウェファを次にHybrid Technology Group Model No.L-84-5X接触印刷機を使用して、Shipley Targetフォトリソマスクと接触するようにした。この塗膜にピーク波長258.5nmで帯の巾が28nmのAction Researchバンドパスフィルターを備え付けた高圧水銀蒸気ランプ（500ワット）から254nmで化学線を照射した。このウェファは、7.5mJ/cm²の放射線照射を受けた。露光してから、フォトリソマスクを除去し、塗膜の照射された帯域中の酸潜在画像を、強制空気炉中で90°Cで30分間加熱することによつて架橋させた。画像を塩基水溶液現像液、即ちShipley Company製のMicroposit[®] 351の2容量部を3容量部の脱イオン水で希釈して得た液中で緩やかに攪拌しながら20°Cで2.75分間現像した。得られた画像は1.4μmの厚さ（B）のものであった。上記と同様のレジスト状況で26%の固形分まで希釈し、実施例1の手順により処理して0.7μmの行および語間の印刷版を製造した。

実施例2

市販の露光系の使用による遠紫外線中でのネガ画像の形成

実施例1と同様にして、2%の1,1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2,2,2-トリクロロエタンのレジスト溶液をつくつた。このコーティング溶液をPerkin-Elmer research labs of South.Wilton,CTにとり、これからHMDS-前処理済みの5インチ直径のシリコンオキシドウェファの上に3500pmで45秒間スピンコートした。この塗膜を90°Cで40分間、強制空気炉中で、Perkin-Elmer Micralign[®] 540aligner上で露光する前にソフトベキングした。ピーク波長が280nmでバンド幅が50nmの280nmバンドパスフィルターを、UVC遠紫外線ランプと配列したマスク/ウェファ系との間に置いた。このウェファを、放射線の走査速度を変えることによつてウェファ表面を横切る5種の照射量で露光した。Perkin-Elmerテストパターン（暗視野マスク上）を、2.2,3.9,5.5,7.2および8.8mJ/cm²の照射量で塗膜に画像を形成するように使用した。露光されたウェファは実施例1と同様に処理して、 $\pm 0.9\mu\text{m}$ の厚さの画像を製造した。

実施例3

X線を使用したネガ画像の形成

2%の1,1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2,2,2-トリクロロエタンのレジスト溶液を10.00gのノボラック樹脂、0.60gのCymel303、0.73gのShipley Microposit Thinner中に溶解したフォトリソ剤の10%溶液および2.40gのシンナーを混合することにより製造した。この溶液を、実施例1に記載したようにして4インチウェファ上にスピンコーティングし、Micronix Corp of Los Gatos,CAに入れる前に、焼付けを行つた。Micronixで、塗膜をプロトタイプのX線露光システムに入れる前に10分間脱イオン水中で浸漬した。2.5kWのバラジウム源を使用し、3Aで鮮明なX線ラインをつくる25kVで、X線の弱い広幅帯上に重畳した。Micronixテスト金属化フォトリソマスクを、X線源とウェファステージの間に入れた。X線源に面したマスクの側をヘリウム雰囲気中に曝し、反対側を通常の雰囲気中に曝した。ウェファをマスクの下に40ミクロンの間隔をあけて配置し、ウェファ表面を覆うエアージェルを使用して60分間照射した。これは131mJ/cm²の照射量に相当した。93°Cで23分間、後焼付けをした後、1.3μmの厚さの塗膜を、照射されなかつた部分がShipley351水性現像液/脱イオン水の3/2溶液中で透明になるまで（2～3分間）現像すると、0.96μmの画像（80%の初期厚さが保たれた。）が得られる。

現像された塗膜は、慣用のDCOPAX線レジストに匹敵する均一性と外側の縁にさらに薄い塗膜の環を持つものであった。

1.0μmバーは解像されず、これは露出オーバーを示すものであるが、画像のプロファイルはDCOPAの場合（この場合は斜めになりさらに丸くなつてゐる。）よりも優れていた。

表1には、以下の実施例に相当するネガ画像を形成するために酸硬化性樹脂との組合せで使用されるフォトリソ剤を示した。感光性組成物、塗膜形成およびネガ画像でつくるのに使われた手順は遠紫外線については実施例1において記載したのと同様であり、X線については実施例2において記載したのと同様にし、変更するところは表2～4に示した通りである。

表1；フォトリソ剤

フォトリソ剤番号	化合物名
1.	1,1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2,2,2-トリクロロエタン
2.	1,1-ビス〔p-メトキシフェニル〕-2,2,2-トリクロロエタン
3.	1,2,5,6,9,10-ヘキサプロモシクロデカン
4.	1,10-ジプロモデカン
5.	1,1-ビス〔p-クロロフェニル〕-2,2,2-ジクロロエタン
6.	4,4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロール
7.	ヘキサクロロジメチルスルホン

15	
フォト酸発生剤番号	化合物名
8.	2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン
9.	0,0'-ジエチル-0-(3,5,6-トリクロロ-2-ピリジル)ホスホロチオエート
10.	1,2,3,4,5,6-ヘキサクロロシクロヘキサン(B-異性体)
11.	N(1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2-トリクロロエチル)アセトアミド
12.	トリス[2,3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート
13.	1,1-ビス(p-クロロフェニル)-2,2-ジクロロエチレン
14.	UVE1014オニウム塩(ゼネラルエレクトリック社製)
15.	FC-508オニウム塩(3M社製の紫外線活性化エポキシ硬化剤)
16.	トリクロロアセトアミド
17.	トリフルオロアセトアミド
18.	1,4-ジブロモブタノール
19.	0-ニトロベンズアルデヒド
20.	トリフルオロエチルフェノール
21.	ビス(0-ニトロベンジル)アゼレート
22.	2'-ニトロベンズアニリド
23.	1,1-ジクロロ-2,2-ビス(p-エチルフェニル)エタン
24.	トリス[2,3-ジクロロプロピル]ホスフェート
25.	1,4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン
26.	トリス(2-クロロエチル)ホスフェート
27.	ジベンジルスルホキシド
28.	9-クロロメチルアントラセン

16	
* フォト酸発生剤番号	化合物名
29.	α -テトラロネオキシムp-トルエンスルホネート

表2には遠紫外線照射を利用して、種々の遠紫外線フォト酸発生剤を酸硬化性樹脂フォトレジストとの組合せで使用した場合の実験結果を示すものである。このようなフォトレジスト組成物では水性現象できる熱安定性のすぐれた、高分解能のネガ画像を形成することができた。

* 30

表2 遠紫外線フォト酸発生剤を使用した感光性組成物

実施例番号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/アミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		マスク	後焼付け $^{\circ}\text{C}/\text{HRS}$	現像			熱処理 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm^2			分	希釈 (水による)		
4	1	25	NOV ③ C303 ④	5/1	0.7	254	1	R ⑤	90/0.5	—	0.5/1	351	—
5	1	10	NOV C303	5/1	2.7	254	63	3D ⑥	90/0.5	5.75	1/1	351	—
6	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
7	1	2	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	1.6	1/1	351	—
8	1	5	NOV C303	5/1	0.9	280	3-4	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
9	1	2	NOV C303	5/1	1.0	254	8	R	90/0.5	1.6	1.5/1	351	—
10	1	2	NOV C303	5/1	2.2	254	10	R	90/0.5 3.25	4.7	1.5/1	351	—
11	1	2	NOV C303	5/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1	351	300/15
12	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.45	1.5/1	351	300/15
13	1	2	NOV C303	5/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	3.0	1.5/1	351	300/15
14	1	2	NOV C303	8/1	1.3	254	8	R	90/0.5	2.5	1.5/1	351	—

実施 例番 号	17						18							
	P.G. ①	重量% P.G.	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分		
					波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)				
15	1	2	NOV C303	8/1	1.4	254	7.5	R	90/0.5	2.0	1.5/1	351	300/15	
16	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	8	R	90/0.5	3.0	1.5/1	351	—	
17	1	2	NOV C303	4/1	1.5	254	7.5	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	300/15	
18	1	2	NOV C303	2.7/1	1.8	254	8	R	90/0.5	2.7	1.5/1	351	—	
19	1	2	NOV C303	2.7/1	1.6	254	7.5	R	90/0.5	1.8	1.5/1	351	300/15	
20	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	8	R	90/0.5	2.0	1.5/1	351	—	
21	1	2	NOV C303	1.9/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.5	1.5/1	351	300/15	
22	1	2	NOV C303	1.6/1	1.9	254	8	R	90/0.5	1.5	1.5/1	351	—	
23	1	2	NOV C303	1.6/1	1.7	254	7.5	R	90/0.5	1.0	1.5/1	351	—	
24	1	1	NOV C303	5/1	2.5	254	63	3D	90/0.5	4.7	2/1	351	—	
25	1	1	NOV C303	5/1	1.6	254	5	3D	90/0.5	2—3	2/1	351	—	
26	1	1	NOV C303	5/1	2.6—2.8	254	60	3D	90/0.5	4.5	2/1	351	—	
27	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/0.5	—	1.5/1	351	—	
28	1	1	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/0.5	—	1.5/1	351	—	
29	1	1	NOV B60 ^⑦	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	1.2	2/1	351	—	
30	1	1	NOV C1123 ^⑧	5/1	1.5	254	63	3D	90/0.5	7.5	2/1	351	—	
31	1	1	PVP ^⑨ C303	5/1	1.9	254	10	3D	90/0.5	9.0	11/1	351	—	
32	2	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—	
33	2	2	NOV C303	5/1	1.5	264	5	R	100/25 (℃/分)	5.5	1.5/1	351	—	
34	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	9	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	—	
35	2	2	NOV C303	5/1	1.5	254	4	R	110/15 (℃/分)	3.6	1.5/1	351	—	
36	2	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/0.5	3.6	1.5/1	351	—	
37	2	2	NOV C303	5/1	0.9	280	8—9	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—	
38	2	2	NOV C303	5/1	1.0	254	3	R	90/0.5	1.9	1.5/1	351	—	
39	2	1	NOV C303	5/1	1.6	254	63	3D	90/0.5	2.05	2/1	351	—	
40	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/30	7.25	2/1	351	—	
41	2	1	NOV C303	5/1	1.5	254	5	R	100/25	4.5	1.5/1	351	—	
42	3	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	3.0	2/1	351	—	
43	3	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	MEG. TONE	90/30 (℃/分)	3.0	2/1	351	—	
44	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	23	STEN.	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—	
45	3	2	NOV C303	5/1	1.3	220	115	STEN.	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—	
46	3	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9—10	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1	351	—	
47	3	2	NOV C303	5/1	1.0	254	5	R	90/30 (℃/分)	1.2	1.5/1	351	—	
48	4	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30 (℃/分)	2.3	2/1	351	—	
49	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30 (℃/分)	4.0	2/1	351	—	

19

20

実施 例番 号	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像		熱処理 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)	
50	5	5	NOV C303	5/1	1.0	254	20		90/30 (℃/分)	4.4	2/1 351	—
51	6	25	NOV C303	5/1	0.5	254	1	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1 351	—
52	6	25	NOV C303	5/1	1.0	254	1	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1 351	—
53	6	20	NOV C303	5/1	0.6	254	15	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1 351	—
54	6	15	NOV C303	5/1	0.6	254	2.5	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1 351	—
55	6	10	NOV C303	5/1	0.6	254	3.5	R	90/30 (℃/分)	—	0.5/1 351	—
56	6	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
57	6	5	NOV C303	5/1	0.9	280	2.5	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
58	6	2	NOV C303	5/1	0.9	280	7.8	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
59	6	1.9	NOV C303	5/1	1.0	254	5.5	R	90/30 (℃/分)	1.9	1.5/1 351	—
60	7	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	4.2	2/1 351	—
61	8	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	2.5	2/1 351	—
62	9	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	3.0	2/1 351	—
63	10	5	NOV C303	5/1	1.0	254	1.0	3D	90/30 (℃/分)	1.8	2/1 351	—
64	11	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	6.0	2/1 351	—
65	12	5	NOV C303	5/1	1.0	254	8		90/30 (℃/分)	2.2	2/1 351	—
66	12	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
67	12	2	NOV C303	5/1	0.9	280	9-10	POS. TONE	90/30 (℃/分)	—	1.5/1 351	—
68	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.5	R	90/30 (℃/分)	1.5	1.5/1 351	—
69	12	2	NOV C303	5/1	1.0	254	11.0	R	90/30 (℃/分)	1.7	1.5/1 351	—
70	13	5	NOV C303	5/1	1.0	254	6		90/30 (℃/分)	3.8	2/1 351	—
71	14	5	NOV C303	5/1	1.0	254	9.6		90/0.5	3.4	2/1 351	—
72	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	4.25	1/1 351	—
73	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1 351	—
74	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
75	14	5	NOV C303	5/1	2.9	254	2.0	3D	90/0.5	3.4	1/1 351	—
76	14	5	NOV C303	5/1	2.9	365	1000	3D	90/0.5	7.7	1.5/1 351	—
77	14	5	NOV C303	5/1	0.9	280	10	NEG. TONE	90/0.5	—	1.5/1 351	—
78	14	4	NOV C303	5/1	2.8	365	2000	3D	90/0.5	3.75	1/1 351	—
79	14	4	NOV C303	5/1	10.5	254	150	3D	90/0.5	7.2	0.5/1 351	—
80	14	4	NOV C303	5/1	2.6	365	750	3D	90/0.5	3.5	2/1 351	—

実施 例番 号	21					22							
	P.G. ①	重量% P.G.	AHRS ②	重量比 NOV/ア ミノ樹 脂	塗膜厚さ μm	露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
						波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
81	14	4	NOV C303	5/1	9.6	365	2800	3D	90/0.5	8.0	0.5/1	351	—
82	14	4	NOV C303	5/1	1.0	365	14155	R	90/0.5	2.2	1.5/1	351	—
83	14	2	NOV C303	5/1	0.9	280	10—18	POS. TONE	90/0.5	—	1.5/1	351	—
84	15	5	NOV C303	5/1	1.0	254	8.4		90/0.5	2.7	2/1	351	—
85	15	5	NOV C303	5/1	2.8	254	2.0	3D	90/0.5	4.0	1/1	351	—
86	15	5	NOV C303	5/1	2.7	365	1000	3D	90/0.5	3.7	1/1	351	—
87	15	4	NOV C303	5/1	9.2	365	2800	3D	90/0.5	9.5	0.5/1	351	—

① P.G.はフォト酸発生剤(表1のフォト酸発生剤の番号を参照)である。

② AHRSは酸硬化性樹脂系である。

③ NOVはShipley Co.(シブレー社)製XP103クレゾールホルムアルデヒドノボラック樹脂である。

④ C303はCymel 303である。

⑤ Rは実施例1のレギュラーフォトマスクである。

⑥ 3Dは本発明者による係属中の出願「マイクロプラスチックストラクチャーズおよびその製造法」による薄
化マスクである。

⑦ B60は、Beetle[®]60の尿素／ホルムアルデヒド樹脂

⑧ C1123は、Cymel[®]1123グリコリル樹脂

⑨ PVPは、ポリビニルアルコール

表3には、表示した以外実施例1の実験手順に従って * 物に関する比較実験結果を示したが、この場合、満足す
フォト酸発生剤と酸硬化性樹脂とを利用した感光性組成 * べきネガ画像を形成することができなかった。

表3 遠紫外線についての比較例

実施例 番号						露光		マス ク	後焼付け ℃/HRS	現像			熱処理 ℃/分
	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	波長 (nm)	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)		
88	16	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	27	1/1	351	
89	17	5	NOV C303	5/1	0.94	254	10	3D	90/30	6.1	1/1	351	
90	18	5	NOV C303	5/1	0.98	254	10	3D	90/30	1.9	1/1	351	
91	19	5	NOV C303	5/1	0.90	254	10	3D	90/30	1.6	2/1	351	
92	20	5	NOV C303	5/1	0.95	254	10	3D	90/30	3.6	2/1	+	
										2.5	1/1	351	
93	21	5	NOV C303	5/1	0.91	254	10	3D	90/30	1.4	2/1	351	
94	22	5	NOV C303	5/1	0.97	254	10	3D	90/30	1.3	2/1	351	
95	23	5	NOV C303	5/1	1.0	254	10	3D	90/30	4.5	2/1	351	
96	24	5	NOV C303	5/1	1.0	254	36		90/30	2.8	2/1	351	
97	25	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	2.4	5/1	351	
98	26	5	NOV C303	5/1	1.0	254	60		90/30	1.2	2/1	351	
99	27	5	NOV C303	5/1	0.96	254	10	3D	90/30	1.9	2/1	351	
100	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	150		90/30	10	2/1	351	
101	28	2	NOV C303	5/1	1.3	254	200		90/30	10	2/1	351	
102	29	4	NOV C303	5/1	0.9	254	60		90/30	5	2/1	351	

表4には、X線照射によるフォト酸発生剤と酸硬化性
樹脂とを使用した感光性組成物についての実験結果を示

すが、この場合は熱安定性のすぐれた、水性現像できる
ネガ画像を形成することができた。

表4 X線フォト酸発生剤を利用した感光性組成物

実施例番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		A.E. ^⑩	後焼付け ℃/HRS	現像	
						波長 nm	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)
103	1	25	NOV C303	5/1	0.99	3	11	3/O ₂	90/30	4	0.5/1 351
104	1	30	NOV C303	5/1	1.12	3	11	3/O ₂	90/30	6	0.5/1 351
105	1	25	NOV C303	5/1	0.86	3	11	空気	90/30	3.9	0.5/1 351
106	1	25	NOV C303	5/1	0.85	3	33	空気	90/30	5	0.5/1 + 1.25 R 351
107	1	20	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/O ₂	90/30	4	0.5/1 351
108	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/O ₂	90/30	2.5	0.5/1 351
109	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	3/O ₂	100/30	2.2	0.5/1 351
110	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	水浸漬+空気	90/30	2.40	5/1 351
111	1	20	NOV C303	5/1	0.80	3	11	水浸漬+空気	100/30	2.2	0.5/1 351
112	1	15	NOV C303	5/1	0.89	3	11	3/O ₂	90/30	2.4	0.5/1 351
113	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3		He	90/30	-	1.5/1 351
114	1	5	NOV C303	5/1	10-1.2	3	52	3/O ₂	90/23	-	0.5/1 351
115	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	3/O ₂	90/45	-	0.5/1 351
116	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	空気	90/23	-	0.5/1 351
117	1	2	NOV C303	5/1	10-1.2	3	131	水浸漬+空気	95/23	-	0.5/1 351
118	2	25	NOV C303	5/1	1.1	3	11	空気	90/30	0.25	0.5/1 351
119	2	25	NOV C303	5/1	0.96	3	33	空気	90/30	2.25	0.5/1 + 3.5 R 351
120	2	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3		He	90/30	-	1.5/1 351
121	6	25	NOV C303	5/1	0.97	3	33	空気	90/30	1.2	0.5/1 351 3.9 +NEAT
122	6	25	NOV C303	5/1	0.95	3	33	空気	90/30	8.75	0.5/1 351
123	6	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	131	空気	95/25	8.75	1.5/1 351
124	9	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		1.5/1 351
125	10	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	3	He	90/30		0.5/1 351
126	12	25	NOV C303	5/1	0.94	3	11	3/O ₂	90/30	3	0.5/1 351
127	12	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	11	He	90/30		1.5/ 351
128	24	25	NOV C303	5/1	0.94	3	33	空気	90/30	0.75	0.5/1 351
129	11	2	NOV C303	5/1	1.0-1.2	3	33	He	90/30	-	1.5/1 351

⑩ AEは周囲露光を意味する。

表5には、実施例3の実験手順に従って、X線フォト * での比較実験結果を示すが、この場合は満足すべき画像
酸発生剤と酸硬化性樹脂を利用した感光性組成物について * を得ることができなかった。

表 5 - X 線 に つ い て の 比 較 例

実施例 番号	P.G.	重量% P.G.	AHRS	重量比 NOV/ア ミノ樹脂	塗膜厚さ μm	露光		A.E.	後焼付け ℃/HRS	現像	
						波長 nm	照射量 mJ/cm ²			分	希釈 (水による)
130	26	25	NOV C303	5/1	0.87	3	11	3/O ₂	90/30 (℃/分)	0.25	1.5/1 351

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正の掲載

【部門区分】第6部門第2区分

【発行日】平成14年3月25日（2002. 3. 25）

【公告番号】特公平8-3635

【公告日】平成8年1月17日（1996. 1. 17）

【年通号数】特許公報8-91

【出願番号】特願昭62-4214

【特許番号】特許第2141494号（P2141494）

【国際特許分類第7版】

G03F 7/038 505
7/004 503
7/029
7/40 501

【F I】

G03F 7/038 505
7/004 503
7/029
7/40 501

【手続補正書】

1 「特許請求の範囲」の項を「1. アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物を含む酸硬化性樹脂系からなるネガフォトレジスト組成物であって、該ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は、該フォトレジスト組成物中に全固形分の0. 1～10重量%含有され、210～299nmの範囲の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液中で現像可能であり、かつ昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう酸硬化性樹脂系を架橋させるために遠紫外線で照射した際ハロゲン酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

2. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が遠紫外線の照射量が10mJ/cm²以上である場合に、組成物中に全固形分の0. 1～10重量%の濃度で存在している特許請求の範囲第1項記載のネガフォトレジスト組成物。

3. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が遠紫外線の照射量が10mJ/cm²以上の場合において、組成物中に全固形分の0. 1～5重量%の範囲で存在している特許請求の範囲第2項記載のネガフォトレジスト組成物。

4. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が

1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン；

1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン；

1, 2, 5, 6, 9, 10-ヘキサブロモシクロデカン；

1, 10-ジブロモデカン；

1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2-ジクロ

ロエタン；

4, 4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズヒドロールまたは1, 1-ビス(クロロフェニル)2, 2, 2-トリクロロエタノール；

ヘキサクロロジメチルスルホン；

2-クロロ-6-(トリクロロメチル)ピリジン；

O, O-ジエチル-O-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ビリジル)ホスホロチオエート；

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン；

N(1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエチル)アセトアミド；

トリス[2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート；

1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2-ジクロロエチレン；

およびこれらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたハロゲン化有機化合物である特許請求の範囲第1項記載のネガフォトレジスト組成物。

5. ハロゲン化有機フォト酸発生化合物が1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス[p-メトキシフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン、1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタノール、トリス[2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレートおよび

これらの異性体、類似体、同族体および残留化合物からなる群から選択されたものである特許請求の範囲第4項記載のネガフォトレジスト組成物。

6. アルカリ可溶性フェノール樹脂、アミノプラスト酸硬化性樹脂及びハロゲン化有機フォト酸発生化合物からなるネガフォトレジスト組成物であって、ハロゲン化有機フォト酸発生化合物は該フォトレジスト組成物中に全固形分の10～50重量%含有され、X線領域の化学線を吸収するものであり、該酸硬化性樹脂系に相溶性であり、塩基性水性溶液で除去可能であり、かつ昇温下で熱安定性ネガ画像を形成するよう、酸硬化性樹脂系を架橋させるためにX線に照射した際酸を発生できるものである、前記ネガフォトレジスト組成物。

7. 酸硬化性樹脂と、

1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエタン；

4, 4'-ジクロロ-2-(トリクロロメチル)ベンズ

ヒドロール；

O, O-ジエチル-O-(3, 5, 6-トリクロロ-2-ビリジル)ホスホロチオエート；

1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサクロロシクロヘキサン(B-異性体)；

N(1, 1-ビス[p-クロロフェニル]-2, 2, 2-トリクロロエチル)アセトアミド；

トリス[2, 3-ジブロモプロピル]イソシアヌレート；および

トリス[2, 3-ジクロロプロピル]ホスフェート

からなる群から選択されたハロゲン化有機フォト酸発生化合物の全固形分の10重量%以上からなる特許請求の範囲第6項記載のネガフォトレジスト組成物。」と補正する。